

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-62904

(P2003-62904A)

(43) 公開日 平成15年3月5日 (2003.3.5)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	特許出願公開番号
B 2 9 C 61/06	Z A B	B 2 9 C 61/06	3 E 0 7 5
B 3 1 D 1/02		B 3 1 D 1/02	A 4 F 0 7 1
C 0 8 J 5/18	C E T	C 0 8 J 5/18	C E T 4 F 2 1 0
G 0 9 F 3/04		G 0 9 F 3/04	C
// B 2 9 K 25:00		B 2 9 K 25:00	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-257672(P2001-257672)

(22) 出願日 平成13年8月28日 (2001.8.28)

(71) 出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72) 発明者 武川 善紀

滋賀県大津市堅田2丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 伊藤 勝也

滋賀県大津市堅田2丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(74) 代理人 100091683

弁理士 △吉マ川 俊雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルム、これを用いたラベル、及び容器

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、容器等の被覆、結束、外装などに用いられる包装材として好適な熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルム、特に収縮適正温度域が低く、無菌充填包装や短時間での包装への優れた適用性を有し、滑り性に優れた熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルム、これを用いたラベルおよび容器を提供する。

【解決手段】 主収縮方向において、温度65℃の温湯中に10秒間浸漬する処理後の処理前に対する長さ変化率で示される熱収縮率が5%以上であり、主収縮軸方向が円筒形断面方向となる円筒形チューブ状の容器のラベル形状としてボトルに装着させ、熱収縮後の、フィルム表面の静摩擦係数が0.33以下であることを特徴とする熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 主収縮方向において、温度65℃の温湯中に10秒間浸漬する処理後の処理前に対する長さ変化率で示される熱収縮率が5%以上であり、主収縮軸方向が円筒形断面方向となる円筒形チューブ状の容器のラベル形状としてボトルに装着させ、熱収縮後の、フィルム表面の静摩擦係数が0.33以下であることを特徴とする熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルム。

【請求項2】 フィルムの動的粘弾性の計測において、ポリスチレン由来のアルファ分散が計測される温度領域で、アルファ分散以外の分散が計測され、主収縮軸方向が円筒形断面方向となる円筒形チューブ状の容器のラベル形状としてボトルに装着させ、熱収縮後の、フィルム表面の静摩擦係数が0.33以下であることを特徴とする熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルム。

【請求項3】 フィルムの動的粘弾性の計測において、ポリスチレン由来のアルファ分散が計測される温度領域で、アルファ分散以外の分散が計測され、主収縮方向において、温度65℃の温湯中に10秒間浸漬する処理後の処理前に対する長さ変化率で示される熱収縮率が5%以上であり、主収縮軸方向が円筒形断面方向となる円筒形チューブ状の容器のラベル形状としてボトルに装着させ、熱収縮後の、フィルム表面の静摩擦係数が0.33以下であることを特徴とする熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルム。

【請求項4】 フィルムの動的粘弾性の計測において、ポリスチレン由来のアルファ分散が計測される温度領域で、アルファ分散以外の分散が計測される未延伸シートを延伸してなることを特徴とする請求項2または3記載の熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルム。

【請求項5】 主収縮方向において、70℃から100℃毎に100℃までの各温度で、1分間加熱する処理後の、前記処理前の長さに対する長さ変化率の最大値である最大熱収縮率が40%以上であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか一項に記載の熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルム。

【請求項6】 シンジオタクティック構造を有するポリスチレン系樹脂を含有するポリスチレン系樹脂からなることを特徴とする請求項1乃至5のいずれか一項に記載の熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルム。

【請求項7】 請求項1乃至6のいずれか一項に記載の熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムから構成されることを特徴とするラベル。

【請求項8】 請求項7記載のラベルを装着してなる容器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、容器等の被覆、結束、外装などに用いられる包装材として好適な熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルム、特に収縮適正温度域が低

く、無菌充填包装や短時間での包装への優れた適用性を有し、滑り性に優れた熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルム、これを用いたラベルおよび容器に関する。

【0002】

【従来の技術】 熱収縮性フィルムは、収縮性という機能を有するため、接着剤や留め具等の固定手段を用いず、フィルム自体の収縮力と賦形性によって対象物に積層一体化させることができる。従って、積層や被覆による対象物の機械的保護ばかりでなく、結束、封緘などの機能も有する。さらに熱収縮フィルム自体に特殊な機能を有する場合、積層により、対象物に後付にてその特殊機能を付加することができる。この性質は、対象物の保存や流通時における保護と、表示性および意匠性の付与が主目的である包装分野に於いて有効に用いられている。例えば、ガラス製およびプラスチック製のボトルを含む瓶や、缶などの各種容器、及びパイプ、棒、木材、各種棒状体などの長尺物、または枚様体等の、被覆用、結束用、外装用又は封緘用として利用される。具体的には、表示、保護、結束、および機能化による商品価値の向上などを目的として、瓶のキャップ部、肩部、及び胴部の一部又は全体を被覆する用途に用いられる。さらに、箱、瓶、板、棒、ノートなどの被包装物を複数個ずつ集積して包装する用途や、被包装物にフィルムを密着させて該フィルムにより包装する（スキップパッケージ）用途などにも用いられる。このときフィルムにあらかじめ表示、意匠目的の造形が付与されている場合、ラベルという商品となる。

【0003】 熱収縮性フィルムの素材としては、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリエステル、ポリアミド、脂肪族系ポリオレフィン、およびその誘導体、塩酸ゴムなどが用いられている。通常、これらの素材からなるフィルムをチューブ状に成形し、例えば瓶にかぶせたり、パイプなどを集積した後、熱収縮させることにより包装や結束が行なわれる。しかし、従来の熱収縮性フィルムは、いずれも耐熱性が乏しく、高温でのボイル処理やレトルト処理に耐えないため、食品、衛生用品、医薬品用途に適用する場合、高温での殺菌処理ができないという欠点がある。例えばレトルト処理を行うと、従来のフィルムは処理中に破損しやすいという問題点があった。

【0004】 従来の熱収縮性フィルムの場合、ポリ塩化ビニル系樹脂からなるフィルムは、熱収縮特性は極めて良好であるものの、ラベルとする場合などの印刷時のインクとの接着性が悪く、さらにフィルム化に際して配合する添加剤のゲル状物を生成しやすいため、印刷面にピンホールを発生し易い。さらに、環境性の点から、廃棄、焼却が難しいという問題がある。ポリエステル系樹脂からなるフィルムは、耐熱性、寸法安定性、耐溶剤性等に優れるが、所望の熱収縮特性、接着性等を達成するためには精密な製造条件の制御技術が必要であり、コスト等の問題があった。

【0005】また、熱収縮性フィルムは有用性から、従来、熱収縮性フィルムではないフィルム、ラベルが使用されてきた分野にも熱収縮性フィルムが用いられるようになっている。特に飲料容器のラベルは、紙や熱収縮性フィルムではないフィルムからなる貼り付けラベルから熱収縮性ラベルに置き換わってきたものが多い。特に、プラスチックボトル容器のラベル分野ではリサイクルの問題にも関連して熱収縮ラベルの応用が盛んであり、様々な包装意匠の形態、方式が実施されている。中でも低温湿熱収縮工程は、最近のクリーン化技術、滅菌技術、包装の高速化技術等の複合により可能となった無菌充填包装に用いられる工程であり、これにより飲料等を短時間の滅菌後、さらに比較的低温で短時間の工程によって包装を完了することができ、内容物の熱劣化防止、包装能率の向上が図れる。低温湿熱収縮工程に使用できる熱収縮フィルムは、低温域での収縮性に優れることが必要であり、さらに収縮速度が比較的速いことが工程通過時間の短縮の点からも有利である。従来、このような特性を有するフィルムとして熱収縮性ポリエステル系樹脂フィルムが用いられていたが、ボトルとラベルの分別回収が必要な場合、分別しにくく、比重分離が可能である熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムの使用が求められていた。しかし、従来のポリスチレン樹脂はガラス転移温度が100℃付近にあり、低温収縮性に劣るという問題があり、これを解決する方法が試みられてきたが、収縮温度を低く設定すると包装前の状態での自然収縮が大きくなったり、収縮装着後の耐熱性が低下するなどの問題が生じていた。また熱収縮性フィルムを装着した商品が、自動販売機によって流通する機会が増えているが、フィルムの滑り性が低いことにより、商品の軋轢や停滞が生じて、復旧に手間がかかるという問題もあった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、低温収縮性に優れ、低温収縮工程においても熱収縮率が十分に大きく、熱収縮時にフィルムに収縮むらが発生せず、美しい外観をもち、さらに収縮後に高温条件下にさらされてもその外観を安定して保持し、さらに滑り性に優れて、装着後に被装着物が軋轢や停滞することなく、搬送可能な熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルム、これを用いたラベル、及び容器を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、主収縮方向において、温度65℃の温湯中に10秒間浸漬する処理後の処理前に対する長さ変化率で示される熱収縮率が5%以上であり、主収縮軸方向が円筒形断面方向となる円筒形チューブ状の容器のラベル形状としてボトルに装着させ、熱収縮後の、フィルム表面の静摩擦係数が0.3以下であることを特徴とする熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルム、およびフィルムの動的粘弾性の計測において、ポリスチレン由来のアルファ分散が計測される温度

領域で、アルファ分散以外の分散が計測され、主収縮軸方向が円筒形断面方向となる円筒形チューブ状の容器のラベル形状としてボトルに装着させ、熱収縮後の、フィルム表面の静摩擦係数が0.3以下であることを特徴とする熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルム、これらを用いたラベルおよび容器である。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明のフィルムを構成するポリスチレン系樹脂の構成は、後述の収縮特性を現出可能であれば特に限定されないが、好ましくは、シンジオタクティック構造を有するポリスチレン系樹脂を含有するポリスチレン系樹脂であるのがよい。さらに好ましくは、ポリスチレン系樹脂として、シンジオタクティック構造を有するポリスチレン系樹脂を用いるのがよい。シンジオタクティック構造を有するポリスチレン系樹脂を用いることにより、寸法安定性、耐熱性が向上する。このようなポリスチレン系樹脂を用いることにより、ポリスチレンの密度が低く、リサイクル工程での分離に有利である点に加え、耐熱性、特に加熱保存時などの耐熱性に優れ、フィルム形成後に経時的に収縮することによる印刷ピッチの変化が低減し、ラベルとして高精度の印刷を行うこともできる。更に印刷インクに含まれる溶剤に対する耐久性も向上し、印刷性に優れる。

【0009】上記シンジオタクティック構造を有するポリスチレン系樹脂は、側鎖であるフェニル基および／または置換フェニル基を核磁気共鳴法により定量するタクテイシティにおいて、ダイアッド（構成単位が二個）で好ましくは75%以上、さらに好ましくは85%以上であるのがよく、また、ペンタッド（構成単位が5個）で好ましくは30%以上、さらに好ましくは50%以上であるのがよい。

【0010】本発明に使用するポリスチレン系樹脂を構成するポリスチレン成分としては、ポリスチレン、ポリ（p-、m-、またはo-メチルスチレン）、ポリ（2,4-、2,5-、3,4-、または3,5-ジメチルスチレン）、ポリ（p-ターシャリーブチルスチレン）等のポリ（アルキルスチレン）、ポリ（p-、m-、またはo-クロロスチレン）、ポリ（p-、m-、またはo-ブロモスチレン）、ポリ（p-、m-、またはo-フルオロスチレン）、ポリ（o-メチル-p-フルオロスチレン）等のポリ（ハロゲン化スチレン）、ポリ（p-、m-、またはo-クロロメチルスチレン）等のポリ（ハロゲン化置換アルキルスチレン）、ポリ（p-、m-、またはo-メトキシスチレン）、ポリ（p-、m-、またはo-エトキシスチレン）等のポリ（アルコキシスチレン）、ポリ（p-、m-、またはo-カルボキシメチルスチレン）等のポリ（カルボキシアルキルスチレン）ポリ（p-ビニルベンジルプロピルエーテル）等のポリ（アルキルエーテルスチレン）、ポリ（p-トリメチルシリルスチレン）等のポリ（アルキルシリ

ルスチレン)、さらにはポリ(ビニルベンジルジメトキシホスファイド)等が挙げられる。

【0011】本発明の熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムは、熱収縮開始温度を低くすることや、耐衝撃性の向上を目的として、可塑化剤、相溶化剤等を、ポリスチレン重合時あるいは重合体へ配合したものであるものが好ましい。

【0012】本発明においては、特に、ポリスチレン系樹脂に対し、熱可塑性樹脂および/またはゴム成分を添加することが好ましい。上記熱可塑性樹脂としてはアタクチック構造を有するポリスチレン、AS樹脂、ABS樹脂等のポリスチレン系樹脂をはじめ、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル系樹脂、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン12、ナイロン4、ポリヘキサメチレンアジバミド等のポリアミド系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等のポリオレフィン系樹脂等が挙げられる。上記ゴム成分としては、スチレン系化合物をその構成成分として含有するゴム状共重合体が好ましく、スチレンとゴム成分から、それぞれ一種以上を選んで共重合したランダム、ブロックまたはグラフト共重合体が挙げられる。このようなゴム状共重合体としては、例えばスチレン-ブタジエン共重合体ゴム、スチレン-イソプレンブロック共重合体、さらにこれらのブタジエン部分の一部あるいは全部を水素化したゴム、アクリル酸メチル-ブタジエン-スチレン共重合体ゴム、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体ゴム、アクリロニトリル-アルキルアクリレート-ブタジエン-スチレン共重合体ゴム、メタクリル酸メチル-アルキルアクリレート-ブタジエン-スチレン共重合体ゴム等が挙げられる。上記の、スチレン系化合物をその構成成分として含有するゴム状共重合体は、スチレン単位を有するため、主としてシンジオタクチック構造を有するポリスチレン系樹脂に対する分散性が良好であり、その結果、ポリスチレン系樹脂に対する物性改良効果が大きい。特に、相溶性調整剤としては、上記のスチレン系化合物をその構成成分として含有するゴム状共重合体が好適である。

【0013】ゴム成分としては、他に、天然ゴム、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリイソブチレン、ネオプレン、エチレン-プロピレン共重合体ゴム、ウレタンゴム、シリコンゴム、アクリルゴム、ポリエーテル-エステルゴム、ポリエステル-エステルゴム等が使用できる。

【0014】本発明のフィルムを構成するポリスチレン系樹脂の重量平均分子量は好ましくは10,000以上、さらに好ましくは50,000以上である。重量平均分子量が10,000未満のものは、フィルムの強伸度特性や耐熱性が低下しやすい。重量平均分子量の上限は特に限定されないが、1,500,000以上となる

と、延伸張力の増大に伴う破断の発生等が生じることがあるため、1,500,000未満であることが好ましい。

【0015】本発明の熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムには、静電密着性、易滑性、延伸性、加工適性、耐衝撃性等を向上させるためや、粗面化、不透明化、空洞化、軽量化等を目的として、他の樹脂、可塑化剤、相溶性調整剤、無機粒子、有機粒子、着色剤、酸化防止剤、帯電防止剤等を適宜配合できる。

【0016】本発明のフィルムを構成する素材として、上記のようなポリスチレン系樹脂を用いることにより、各種の熱収縮特性に優れ、ラベル形成時などのインクとの接着性などの印刷性に優れ、フィルムの印刷面にピンホールなどが発生することもない。さらに、廃棄性に優れ、焼却された場合の環境への影響も少ない。

【0017】上記のような本発明のフィルムを構成するポリスチレン系樹脂は、従来一般に使用される押し出し法、カレンダー法等の方法によりフィルム状に形成される。フィルムの形状は、例えば平面状またはチューブ状であり、特に限定されない。延伸方法も、従来一般に使用されるロール延伸法、長間隙延伸法、テンター延伸法、チューブラー延伸法等の方法を使用できる。上記方法のいずれにおいても、延伸は逐次2軸延伸、同時2軸延伸、1軸延伸、及びこれらの組合わせのいずれによって行ってもよい。上記2軸延伸では、縦横方向の延伸は同時に行われてもよいが、どちらか一方を先に行う逐次2軸延伸が効果的であり、その縦横の順序はどちらが先でもよい。本発明の熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムを製造する場合の好ましい条件について以下に示す。延伸倍率は1.0倍から6.0倍であるのが好ましく、所定の一方方向の倍率と該方向と直行する方向の倍率が同じであっても異なってもよい。延伸工程においては、フィルムを構成する樹脂のガラス転移温度(T_g)以上($T_g + 50$)℃以下の温度で予熱を行うのが好ましい。延伸後の熱固定では、延伸を行った後に、30℃～150℃の加熱ゾーンを約1秒～30秒通すことが好ましい。また、フィルムの延伸後であって、熱固定を行う前、もしくは行った後に、適度な度合で弛緩処理を行ってもよい。さらに、上記延伸後、伸張あるいは緊張状態に保ってフィルムにストレスをかけながら冷却する工程、あるいは、該処理に引き続いて緊張状態を解除した後さらに冷却工程を付加してもよい。

【0018】本発明の熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムの厚さは特に限定されないが、6～250 μ mの範囲であるのが好ましい。

【0019】本発明の熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムは、主収縮方向において、温度65℃の温湯中に10秒間浸漬する処理後の処理前に対する長さ変化率で示される熱収縮率が5%以上である。好ましくは、前記熱収縮率が10%以上、さらに好ましくは20%以上であ

るのがよい。前記熱収縮率が5%未満であると、低温収縮性が低下し、本発明の熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムによる無菌充填包装等への使用ができなくなる。

【0020】所望の前記熱収縮率を得るための方法としては、熱収縮性フィルムを構成するポリスチレン系樹脂の種類や配合比の選択、添加成分の配合等によりフィルムのガラス転移温度を低くすること、さらには、ガラス転移温度に対応した延伸温度の低下等が挙げられる。フィルムを構成する樹脂組成物が完全相溶系の場合は、ガラス転移温度が各構成成分の重み付き平均値となるため、ガラス転移温度を収縮工程温度領域まで下げるために添加成分の使用が多くなり、耐熱性、寸法安定性が低下しやすい。フィルムを構成する樹脂組成物が非相溶系の場合は、主要構成成分であるポリスチレン系樹脂のガラス転移温度付近で収縮するが、相溶性調整用の改質剤を用いて、構成成分の分散状態を調整することにより、ポリスチレン系樹脂の耐熱性を保持したまま、フィルムのガラス転移温度を添加成分のガラス転移温度に低下させることができる。

【0021】本発明の熱収縮性フィルムは、主収縮軸方向が円筒形断面方向となる円筒形チューブ状の容器のラベル形状としてボトルに装着させ、熱収縮後の、フィルム表面の静摩擦係数が0.33以下である必要がある。上記静摩擦係数が0.33以下であると、ホットベンダー等の保温自動販売装置中でフィルムの被装着物が軋轢や停滞を生じることなく、搬送可能となる。好ましくは、上記静摩擦係数が0.27以下、さらに好ましくは0.21以下であると、搬送性が向上する。さらに、上記静摩擦係数が0.18以下、特に好ましくは0.14以下であると、フィルムの被装着物をホットベンダー等の保温自動販売装置に補充する際の滑り性も向上し、補充作業の作業性も向上する。

【0022】上記静摩擦係数を上記範囲方法とする方法としては、例えば、フィルムの表面に滑剤の含有などにより易滑性を有する層を形成する方法や、滑剤をフィルム中に含有させる方法が挙げられる。上記滑剤としては、無機系不活性粒子、有機系不活性粒子などが挙げられる。無機系不活性粒子としては、シリカ、アルミナ、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化鉄等の金属酸化物、アルミナ/シリカ複合酸化物、カオリン、タルク、ゼオライト、ムライトなどの天然または合成酸化物、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、フッ化カルシウムなどの難溶性無機金属塩などが挙げられる。有機系不活性粒子としては、架橋ポリスチレン系樹脂粒子、架橋ポリアクリル酸エステル系樹脂粒子、架橋ポリメタクリル酸エステル系樹脂粒子、シリコーン粒子等が挙げられる。上記粒子の表面改質を行ったものでも良い。これらの滑剤は1種を単独で用いても、2種以上を併用しても良い。上記滑剤の平均粒子径は、所望の静摩擦係数の点から、0.1~5 μ mの範囲であるのが好ましく、形状は特に

限定されない。また、フィルム中に含有させる場合の、滑剤の配合量は所望の静摩擦係数に応じて適宜設定されるが、フィルムの構成成分に対し10000ppm以下となるようにするのが好ましい。

【0023】本発明の熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムは、フィルムの動的粘弾性の計測において、ポリスチレン由来のアルファ分散が計測される温度領域で、アルファ分散以外の分散が計測され、かつ主収縮軸方向が円筒形断面方向となる円筒形チューブ状の容器のラベル形状としてボトルに装着させ、熱収縮後の、フィルム表面の静摩擦係数が0.33以下である熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムであってもよい。中谷、山田、等、第44回レオロジー討論会講演要旨集(1996)169~172頁によれば、アルファ分散以外の分散が計測される熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムは、アルファ分散、即ち熱収縮現象の原因となる緩和の分散とともに収縮が生じ、収縮終了時付近で、結晶化やゲル状構造の発生等による分散が生じる。結晶化やゲル状構造の発生等による分散が生じれば、収縮後の耐熱性や寸法安定性に優れる。アルファ分散以外の分散は、シンジオタクチックポリスチレンやその共重合物において多く見られる。

【0024】フィルムの動的粘弾性の計測において、ポリスチレン由来のアルファ分散が計測される温度領域で、アルファ分散以外の分散が計測される熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムは、例えば、動的粘弾性の計測において、ポリスチレン由来のアルファ分散が計測される温度領域で、アルファ分散以外の分散が計測される未延伸シートを延伸して得られる。

【0025】本発明の熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムは、好ましくは、フィルムの動的粘弾性の計測において、ポリスチレン由来のアルファ分散が計測される温度領域で、アルファ分散以外の分散が計測され主収縮軸方向において、温度65℃の湯中に10秒間浸漬する処理後の処理前に対する長さ変化率で示される熱収縮率が5%以上であり、主収縮軸方向が円筒形断面方向となる円筒形チューブ状の容器のラベル形状としてボトルに装着させ、熱収縮後の、フィルム表面の静摩擦係数が0.33以下であるのがよい。

【0026】本発明の熱収縮性フィルムは、主収縮方向において、70℃から10℃毎に100℃までの各温度で、1分間加熱する処理後の、前記処理前の長さに対する長さ変化率の最大値である最大熱収縮率が40%以上であるのが好ましい。最大熱収縮率が40%未満であると、一般に使用されるボトルの胴部分のラベル(胴ラベル)として使用する場合に収縮が不足し、ボトルに密着させにくくなる。さらに好ましくは、最大熱収縮率が50%以上であるのがよい。最大熱収縮率が50%以上であれば、高い収縮性の必要なPETボトルのラベルとしても収縮不足が生じない。さらに好ましくは最大熱収縮

率が60%以上、特に好ましくは70%以上であるのがよい。最大熱収縮率が上記範囲であれば、複雑な形状の容器に対するフルラベルとしても収縮不足が生じない。

【0027】最大熱収縮率を上記範囲方法とする方法としては、例えば、熱収縮性フィルムを構成する樹脂の種類や配合比、特に熱収縮性フィルムを構成する素材の相溶状態の調整や、フィルムの製造条件の調整、特に高延伸倍率化、熱固定の低減、予熱時に結晶化処理を行った後延伸してポリマー鎖の歪みを増大させる方法等が挙げられる。

【0028】本発明の熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムは、容器等の被覆、結束、外装などに用いられる包装材として好適に用いられ、本発明のフィルムを用いることにより美しい外観を得ることができる。特に、本発明のフィルムにより構成されるラベルは、被覆性に優れ、容器の包装用として好適である。また、本発明の熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムは、加熱保存容器への優れた適用性を有し、本発明のフィルムにより構成されるラベルを装着した容器等は、収縮後に高温条件下にさらされても、ラベルがその外観を安定して保持する。また、滑り性に優れるため、装着後に被装着物が軋轢や

$$D(\%) = [(200 - X) / 200]$$

【0031】(2) 最大熱収縮率

実施例1～6、比較例1、2の熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムを、フィルムの縦方向及び横方向をそれぞれ長手方向として、幅15mmとなるように裁断し、長手方向に200mm間隔で標線を記して試験片とした。70℃から10℃毎に100℃までの各温度に設定した熱風循環式恒温器(株)鵬製作所製、FX-1:ダン

$$D'(\%) = \{(200 - X') / 200\} \times 100 \quad \text{式2}$$

【0032】(3) 動的粘弾性

実施例1～6、比較例1、2の熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムの製造工程で得られる各未延伸シートを、MD方向を長手方向として、幅5mm、測定部長さ30mmとなるように裁断して試験片とした。該試験片について、伸縮モード、振動数50Hz、-20～25.0℃の温度範囲、昇温速度2℃/分の条件で動的粘弾性を測定し、ポリスチレン由来のアルファ分散が計測される温度領域で、アルファ分散以外の分散の有無を確認した。

【0033】(4) 収縮斑

実施例1～6、比較例1、2の熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムにメタリック裏印刷を施し、後述の角形耐熱PETボトル用ラベルとなるサイズ(主収縮方向が円形の断面となり、主収縮方向と直行する方向の長さが16cm)の円筒形にチューブ化してラベルを形成した。該ラベルを350ccの角形耐熱PETボトルに首部まで被せ、シュリンクトンネルを通過させた。シュリンクトンネルにおける条件は、第1ゾーンが70℃で滞留時間4.5秒、第2ゾーンが80℃で滞留時間5秒とした。シュリンクトンネル通過後、熱収縮したラベルの収

縮することなく、搬送可能である。さらに、低温収縮性に優れ、無菌充填包装や短時間での包装への優れた適用性を有する。

【0029】以下に、試験例、実施例を用いて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0030】試験例

1. 試験方法

(1) 熱収縮率

実施例1～6、比較例1、2の熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムを、主収縮方向を長手方向として、幅15mmとなるように裁断し、長手方向に200mm間隔で標線を記して試験片とした。該試験片を温度65℃に設定したウォーターバスの温湯中に10秒間浸漬する処理を行った。標線間の距離(X:単位mm)を測定し、処理後の処理前の長さに対する長さ変化率D(単位%)を下記の式1を用いて算出した。また、「主収縮方向」は、フィルムの縦方向及び横方向について、下記の最大熱収縮率を測定し、該最大熱収縮率の大きい方向を主収縮方向とした。実施例及び比較例のフィルムにおいては横方向が主収縮方向であった。

$$\times 100 \quad \text{式1}$$

パー閉、クイックヒーターON)中に、試験片が恒温器の中央に位置するように静置し、それぞれ1分間加熱した。恒温器中から、試験片を取り出して冷却した後、標線間の距離(X':単位mm)を測定し、処理後の処理前の長さに対する長さ変化率D'(単位%)を下記の式2を用いて算出した。この長さ変化率D'の内、最大値を最大熱収縮率とした。

縮むらによる印刷の濃淡を目視により、下記の基準に従って評価した。

◎;むら、しわ、ゆるみ等の欠点が認められず、非常に良好

○;むら、しわ、ゆるみ等の欠点がほとんど認められず、良好

△;むら、しわ、ゆるみ等の欠点が明確に認められ、良好でない

×;むら、しわ、ゆるみ等の欠点が多く、不良

【0034】(5) 加熱保存耐性

上記(4)の収縮斑評価に使用した、実施例1～6、比較例1、2の熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムからなるラベルを装着したボトル(加熱後)にできるだけ空気を除去して水を充たし、キャップにより密封した。該ボトルを110℃に加熱した実験室用ホットプレート上に横向きに載置して24時間放置した後、ラベルの状態を目視により、下記の基準に従って評価した。

○;ラベルに欠陥があまり認められず、良好

△;ラベルに欠陥が明確に認められ、良好でない

×;ラベルに欠陥が多く、不良

【0035】(6) フィルム表面の静摩擦係数
上記(3)の収縮率評価に使用した、実施例1~6、比較例1、2の熱収縮性フィルムからなるラベルを装着したボトル(加熱後)に350ccの水を充たし、キャップにより密封した。該ボトルを、ステンレス角形バット(420mm×630mm×150mm、SUS 304)
静摩擦係数 = $\tan \theta$

θ (単位 deg) : ボトルが滑り始めるバットの持ち上げ角

【0036】2. 試験結果
上記試験(1)~(6)の結果を表2に示す。

【0037】
【実施例】実施例1

構成成分として4-メチルスチレンを33mol%共重合してなるシンジオタクティックポリスチレン(重量平均分子量300000)を主体樹脂とし、構成成分としてスチレンを25wt%となるよう共重合してなるスチレン-ブタジエン共重合ゴムをゴム成分として、重量比で6対4(主体樹脂/ゴム成分)の割合で混合した組成物100重量部に対して、相溶性調整用に改質剤として、ハイスチレンゴム(スチレン-ブタジエン共重合体ゴム、構成成分としてスチレンを85wt%となるよう含有)を5重量部、滑剤として、平均粒子径0.85 μ mの非晶質アルミノシリケート粒子をフィルム構成成分に対し2000ppmとなるように配合して溶融混練しポリマーチップとした後、乾燥した。これを248℃で溶融し、800 μ mのリップギャップを有するTダイから押し出して、40℃の冷却ロールに静電印加法により密着させて冷却固化し、無定形シートを得た。該無定形シートを、110℃に予熱し、延伸温度75℃で横方向に倍率6.0倍に延伸した後、60℃で15秒熱固定処理を行って、厚さ50 μ mの熱収縮性フィルムを得た。該フィルムの片面の全面に半調印刷により画像を形成し、実施例とした。

【0038】実施例2
主体樹脂を、構成成分として4-メチルスチレンを42mol%共重合してなるシンジオタクティックポリスチレン(重量平均分子量300000)とし、滑剤として、平均粒子径1.80 μ mのシリカ粒子をフィルム構成成分に対し2500ppmとなるように配合した以外は、実施例1と同様にして、厚さ50 μ mの熱収縮性フィルムを得た。

【0039】実施例3
主体樹脂と、ゴム成分である、構成成分としてスチレンを25wt%となるよう共重合してなるスチレン-ブタジエン共重合ゴムとの混合比を、重量比で7対3(主体樹脂/ゴム成分)で混合した組成物を用い、滑剤として、平均粒子径2.00 μ mの架橋アクリル系樹脂粒子をフィルム構成成分に対し2000ppmとなるように配合した以外は、実施例1と同様にして、厚さ50 μ m

4製、2枚取、(株)井内盛栄堂)内の中央に、ボトルの長手方向とバットの長手方向が直交するように横向きに載置して、バットの短辺の一方を小型ジャッキにより徐々に持ち上げ、傾斜法によりフィルム(ラベル)表面の静摩擦係数を下記式3を用いて測定した。

式3

の熱収縮性フィルムを得た。

【0040】実施例4
改質剤を、ハイスチレンゴムの水素添加物とし、滑剤として、平均粒子径1.50 μ mの架橋スチレン系樹脂粒子をフィルム構成成分に対し2000ppmとなるように配合した以外は、実施例1と同様にして、厚さ50 μ mの熱収縮性フィルムを得た。

【0041】実施例5
改質剤を、ポリブタジエンにスチレンをグラフト共重合したスチレングラフトポリブタジエン(グラフト率100重量%)とし、滑剤として、平均粒子径2.00 μ mの架橋アクリル系樹脂粒子をフィルム構成成分に対し2000ppmとなるように配合した以外は、実施例1と同様にして、厚さ50 μ mの熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムを得た。

【0042】実施例6
改質剤を、スチレン-ブタジエン共重合体(スチレン量25重量%)にスチレンをグラフト共重合したスチレングラフトスチレン-ブタジエンゴム(グラフト率100重量%)とし、平均粒子径1.50 μ mの架橋スチレン系樹脂粒子をフィルム構成成分に対し2000ppmとなるように配合した以外は、実施例1と同様にして、厚さ50 μ mの熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムを得た。

【0043】比較例1
主体樹脂を、アタクティックポリスチレンとし、滑剤として、平均粒子径1.0 μ mの炭酸カルシウム粒子をフィルム構成成分に対し400ppmとなるように配合した以外は、実施例5と同様にして、厚さ50 μ mの熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムを得た。

【0044】比較例2
主体樹脂を、共重合成分を含有しないシンジオタクティックポリスチレンとし主体樹脂とゴム成分の混合比を、重量比で5対5(主体樹脂/ゴム成分)で混合した組成物を用い、滑剤として、平均粒子径1.0 μ mの炭酸カルシウム粒子をフィルム構成成分に対し400ppmとなるように配合し、さらに改質剤を使用しない以外は、実施例1と同様にして、厚さ50 μ mの熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムを得た。

【0045】
【発明の効果】本発明の熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムは、低温収縮工程において充分な熱収縮率を有し、熱収縮時に、収縮工程での温度のゆらぎや不均一に

(8) 開2003-62904 (P2003-62904A)

かかわりなく均等に収縮して、収縮むらが発生せず、美麗な外観を呈する。さらに収縮後に高温条件下にさらされても、たるみやしわが発生せず、その外観を安定して保持し、ラベルとして容器に装着して使用した場合、ホ

ットベンダー等により加熱保存しても欠陥が生じず、また、装着後に被装着物が軋轢や停滞することなく、搬送可能であり、好適に使用できる。

【表1】

	主体樹脂		ゴム成分	主体樹脂とゴム成分の比率(重量比)	改質剤	滑剤		延伸倍率(倍)
	種類	4-メチルスチレン共重合量(mol%)				種類	配合量(μm)	
実施例1	PS1	33	G1	6/4	a	K1	2000	6.0
実施例2	PS1	42	G1	6/4	a	K2	2500	6.0
実施例3	PS1	33	G1	7/3	a	K3	2000	6.0
実施例4	PS1	33	G1	6/4	b	K4	2000	6.0
実施例5	PS1	33	G1	6/4	c	K3	2000	6.0
実施例6	PS1	33	G1	6/4	d	K4	2000	6.0
比較例1	PS2	—	G1	6/4	c	K5	400	6.0
比較例2	PS3	—	G1	5/5	—	K5	400	6.0

主体樹脂

PS1：4-メチルスチレン共重合シンジオタクティックポリスチレン

PS2：アタクティックポリスチレン

PS3：シンジオタクティックポリスチレン

ゴム成分

G1：スチレン(25wt%)ーブタジエン共重合体

改質剤

a：ハイスチレンゴム(スチレン85wt%)

b：ハイスチレン水添物

c：スチレングラフトポリブタジエン

d：スチレングラフトースチレンブタジエンゴム

滑剤

K1：非晶質アルミノシリケート粒子(平均粒径0.85μm)

K2：シリカ粒子(平均粒径1.80μm)

K3：架橋アクリル系樹脂粒子(平均粒径2.00μm)

K4：架橋スチレン系樹脂粒子(平均粒径1.50μm)

K5：炭酸カルシウム粒子(平均粒径1.00μm)

【表2】

	(1) 熱収縮率 (%) 65℃温湯 10秒	(2) 最大 熱収縮率 (%)	(3) 動的粘弾性 (TMT分散以外 の分散の有無	(4) 収縮斑	(5) 加熱 保存 耐性	(5) 静摩擦 係数
実施例1	14	68	有	○	○	0.20
実施例2	23	70	有	◎	○	0.18
実施例3	13	69	有	○	○	0.16
実施例4	24	72	有	◎	○	0.15
実施例5	20	69	有	○	○	0.15
実施例6	19	73	有	○	○	0.16
比較例1	4	65	無	△	×	0.26
比較例2	0	35	有	×	○	0.34

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	(参考)
B 2 9 K 105:02		B 2 9 K 105:02	
B 2 9 L 7:00		B 2 9 L 7:00	
C 0 8 L 25:04		C 0 8 L 25:04	
(72)発明者 早川 聡	愛知県犬山市大字木津字前畑344番地 東 洋紡績株式会社犬山工場内	(72)発明者 野瀬 克彦	大阪府大阪市北区堂島浜二丁目2番8号 東洋紡績株式会社本社内
(72)発明者 多保田 規	愛知県犬山市大字木津字前畑344番地 東 洋紡績株式会社犬山工場内	Fターム(参考)	3E075 AA12 BA83 CA02 DC37 DE23 4F071 AA22 AF13 AF28Y AF61Y AH05 AH06 BC02 BC10 4F210 AA13 AC03 AE01 AG01 AH54 AH81 AR12 RA03 RC02 RG04 RG43 RG67
(72)発明者 米田 茂	大阪府大阪市北区堂島浜二丁目2番8号 東洋紡績株式会社本社内		